



刘 银 著

Ni-Zn铁氧体材料的 制备、微结构、性能及其改性研究

*Synthesis, Microstructure and Properties
of Ni-Zn Ferrite and Its Modification*



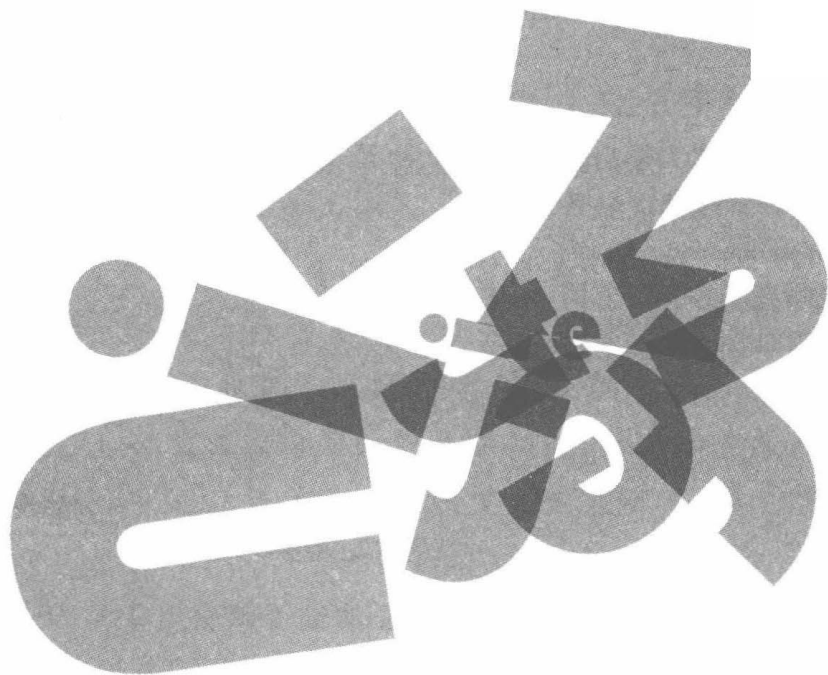
中国科学技术大学出版社



Ni-Zn铁氧体材料的 制备、微结构、性能及其改性研究

Synthesis, Microstructure and Properties
of Ni-Zn Ferrite and Its Modification

刘 银 著



内 容 简 介

本书系统介绍了喷射-共沉淀法、微波辅助固相法合成 Ni-Zn 铁氧体的基本理论、方法,并系统研究了 Ni-Zn 铁氧体材料及其稀土掺杂改性的微结构与磁性能关系,探讨了纳米 Ni-Zn 铁氧体磁粉的微波烧结性能。

本书适用于材料、物理等相关专业的研究人员和学生。

图书在版编目(CIP)数据

Ni-Zn 铁氧体材料的制备、微结构、性能及其改性研究/刘银著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2015.7

ISBN 978-7-312-03538-8

I. N… II. 刘… III. 铁氧体—磁性材料—研究 IV. TM277

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 169540 号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥学苑印务有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×1000 mm 1/16

印张 9.75

字数 165 千

版次 2015 年 7 月第 1 版

印次 2015 年 7 月第 1 次印刷

定价 30.00 元



前 言

由于电阻率高、损耗小、介电性能和高频特性好,软磁 Ni-Zn 铁氧体材料被广泛应用于电子、军事等领域。近年来,随着各种微电子器件的小型化和对其需求量的急剧上升,“高贮能、低损耗、使用频率高、稳定性好”逐渐成为软磁铁氧体的发展方向。大量研究表明:当磁性材料的晶粒尺寸达到纳米量级时,除了呈现出一些异常的电学、磁学、力学等性质外,还可以提高其烧结活性。因此,通过合成高性能的软磁铁氧体粉料不仅可以获得优异的电磁性能,而且可以降低铁氧体烧结温度,实现铁氧体器件的一体化结构,即磁介质材料能够与内导体金属(Ag、Cu等)共烧。

本书是作者多年来在该领域悉心研究的成果,以作者博士论文主要研究工作和近年来在 Ni-Zn 铁氧体方面所发表的论文为主要内容整理而成。主要内容如下:第 1 章为绪论;第 2 章为喷射-共沉淀法合成纳米铁氧体磁粉的工艺因素及机理研究;第 3 章为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纳米颗粒的制备、结构及性能研究;第 4 章为纳米晶 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备及磁性能;第 5 章为稀土掺杂纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备及磁性能;第 6 章为微波辅助固相法合成与烧结 Ni-Zn 铁氧体的结构及其磁性能研究;第 7 章为结论与展望。

本书的研究工作得到了安徽省自然科学基金(1208085ME84)、教育部留学回国人员基金(教外司留[2012]1707 号)、中国博士后基金(2014M550337)、安徽省高等学校自然科学研究基金(KJ2013A091)等





的资助,在此对其一并表示衷心感谢!同时,作者还要衷心感谢导师丘泰教授给予的指导与帮助,朱宏政老师在流体力学测试与模拟方面给予的协助以及许多同事、朋友在研究过程中给予的帮助!

由于作者水平有限,书中难免有不足之处,恳请各位专家、学者和读者批评指正。

刘 银

2015 年 5 月



目 录

前言	(i)
第 1 章 绪论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 磁性材料	(2)
1.2.1 强磁性	(2)
1.2.2 弱磁性	(3)
1.2.3 抗磁性	(4)
1.3 纳米磁性材料	(4)
1.3.1 纳米材料概述	(4)
1.3.2 纳米磁性材料的特殊性质	(5)
1.3.3 纳米磁性材料的应用	(8)
1.4 Ni-Zn 铁氧体材料的研究进展	(10)
1.4.1 Ni-Zn 铁氧体材料的晶体结构	(10)
1.4.2 Ni-Zn 铁氧体材料的金属离子分布	(12)
1.4.3 Ni-Zn 铁氧体材料的磁性来源	(13)
1.4.4 高性能 Ni-Zn 铁氧体材料的开发	(14)
1.4.5 纳米 Ni-Zn 铁氧体磁粉的制备方法	(17)
1.4.6 低温快速烧结 Ni-Zn 铁氧体材料的研究	(20)
1.4.7 微波高温加热技术的最新研究进展	(22)
1.5 本书的研究意义、研究内容及技术路线	(24)
1.5.1 研究意义	(24)
1.5.2 研究内容	(24)
参考文献	(25)



第 2 章 喷射-共沉淀法合成纳米铁氧体磁粉的工艺因素及机理研究	(35)
2.1 喷射-共沉淀法	(35)
2.2 沉淀剂种类和溶液 pH 对纳米铁氧体磁粉物相和组成的影响	(37)
2.3 喷射-共沉淀法的工艺条件对纳米铁氧体磁粉粒度分布的影响	(41)
2.3.1 反应溶液流速对纳米铁氧体粒度分布的影响	(41)
2.3.2 溶液混合时间对纳米铁氧体粒度分布的影响	(42)
2.4 喷射-共沉淀法合成纳米铁氧体磁粉的机理分析	(43)
2.4.1 喷射-共沉淀法的流体力学理论	(44)
2.4.2 喷射-共沉淀法的流场分析	(48)
2.5 本章小结	(56)
参考文献	(57)
第 3 章 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纳米颗粒的制备、结构及性能研究	(59)
3.1 引言	(59)
3.2 Ni-Zn 铁氧体混合前驱物的热分解反应过程	(59)
3.3 不同温度煅烧纳米 Ni-Zn 铁氧体磁粉的晶体结构和晶粒尺寸	(61)
3.4 Zn^{2+} 含量与 Ni-Zn 铁氧体的晶胞参数	(62)
3.5 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体磁粉的微结构	(63)
3.5.1 TEM 分析结果	(63)
3.5.2 SEM 分析结果	(64)
3.5.3 比表面积(BET)分析结果	(65)
3.6 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体磁粉的磁性能	(66)
3.6.1 不同组分纳米晶 Ni-Zn 铁氧体磁粉的磁性能	(66)
3.6.2 煅烧温度对纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉磁性能的影响	(67)
3.6.3 晶粒尺寸大小对 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉矫顽力的影响	(68)
3.7 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料的磁性能	(70)



3.7.1 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料的制备	(70)
3.7.2 环氧树脂含量对纳米 Ni-Zn 铁氧体磁性能的影响	(70)
3.7.3 成型压力对纳米 Ni-Zn 铁氧体磁性能的影响	(71)
3.7.4 Ni-Zn 铁氧体组分和晶粒尺寸对磁性能的影响	(74)
3.8 本章小结	(76)
参考文献	(77)
第 4 章 纳米晶 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备及磁性能	(80)
4.1 引言	(80)
4.2 纳米晶 CoFe_2O_4 铁氧体磁粉的制备及磁性能研究	(81)
4.2.1 混合前驱物的热分解反应	(81)
4.2.2 纳米晶 CoFe_2O_4 铁氧体磁粉的微结构	(82)
4.2.3 纳米晶 CoFe_2O_4 铁氧体磁粉的磁性能	(85)
4.3 纳米晶 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备及磁性能	(88)
4.3.1 混合前驱物热分解反应过程	(88)
4.3.2 纳米晶 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的晶体结构	(89)
4.3.3 纳米晶 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的微结构	(91)
4.3.4 纳米晶 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的磁性能	(94)
4.4 本章小结	(97)
参考文献	(98)
第 5 章 稀土掺杂纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备及磁性能	(101)
5.1 引言	(101)
5.2 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备和磁性能	(103)
5.2.1 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 铁氧体前驱物的热分解反应	(103)
5.2.2 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的微结构	(104)
5.2.3 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的磁性能	(108)
5.3 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的制备和磁性能	(109)
5.3.1 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 铁氧体前驱物的热分解反应	(109)





5.3.2	纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的微结构	(110)
5.3.3	纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 铁氧体磁粉的磁性能	(113)
5.4	本章小结	(115)
	参考文献	(115)
第 6 章	微波辅助固相法合成与烧结 Ni-Zn 铁氧体的结构及其磁性能研究	(117)
6.1	引言	(117)
6.2	微波辅助固相法合成 Ni-Zn 铁氧体磁粉	(118)
6.2.1	微波辅助固相法合成 Ni-Zn 铁氧体磁粉工艺	(118)
6.2.2	微波辅助固相法合成 Ni-Zn 铁氧体磁粉的物相、微结构	(119)
6.2.3	微波辅助固相法合成 Ni-Zn 铁氧体磁粉的磁性能	(123)
6.3	微波烧结纳米晶 Ni-Zn 铁氧体磁粉的微结构和性能	(125)
6.3.1	微波烧结纳米晶 Ni-Zn 铁氧体磁粉的物相、微结构	(125)
6.3.2	微波烧结纳米晶 Ni-Zn 铁氧体磁粉的磁性能	(129)
6.4	CuO 对微波烧结 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体性能的影响	(132)
6.4.1	CuO 含量对微波烧结 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体微结构的影响	(132)
6.4.2	CuO 含量对微波烧结 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁导率的影响	(135)
6.5	Ni-Zn 铁氧体微波烧结的微观机理	(138)
6.6	本章小结	(140)
	参考文献	(140)
第 7 章	结论与展望	(142)
7.1	全文总结	(142)
7.2	展望	(145)

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

材料是人类社会发展的物质基础和先导,回顾人类社会发展的历史,每一个时期的主要材料的发现和使用都标志着人类支配和改造自然的能力达到了一个新的水平。材料是人类社会进步的标志,从石器时代到铁器时代就是以使用材料的水平和种类来划分社会进步的不同阶段的。近一个世纪以来,社会的进步和发展都是以新材料的发现作为先导的,例如,核材料的发现使人类在 20 世纪初进入了原子能时代;20 世纪 50 年代半导体的发现和应用推动了微电子学的发展,萌发了 70 年代以信息为中心的新技术革命;激光材料和光导纤维的问世使人类社会进入了信息时代^[1,2]。

近年来,人类生产水平和生活质量高速发展,随之而产生的能源、环境等一系列的问题逐渐变得突出。为了解决这些问题,人们需要采用高科技的方法 and 手段来生产新型的、功能性的产品,以获取它们的各种优良的综合性能。因此,产品的微型化、多功能化、集成化、智能化已成为 21 世纪材料科学发展的必然趋势。

磁性材料是材料科学领域中的一个重要分支,其在工程技术中的产业化应用始于 19 世纪末,经过百余年的发展,磁性材料的种类、产业规模及应用领域均得到了极大的扩展。以磁-热、磁-电、磁-力、磁-光、磁-磁等交互作用为物理基础的新型磁性功能材料不断涌现,如以磁记录、磁存储等为代表的用于信息技术方面的磁记录材料,以磁滞伸缩、磁制冷、磁性液体等为代表的特磁材料等



等。目前全球磁性材料的产业规模已达到年产值 100 亿美元,其中中国已成为全球磁性材料的一个主要生产基地。磁性材料的应用领域已从最早的电力技术扩展到如今工程技术中的几乎所有领域,并成为基础产业和高新技术产业发展的一个支撑性基础功能材料。甚至有专家提出,可以用一个国家或地区的人均磁性材料消耗量作为衡量其发达程度和生活水平高低的指标。因此,磁性材料在现代社会中正发挥着日益重要的作用^[3,4]。

1.2 磁性材料

磁性材料可分为金属磁性材料和非金属磁性材料两大类。金属磁性材料的制作工艺复杂、成本高昂、电阻率小,而铁氧体作为一种非金属磁性材料,性能好、成本低、工艺简单,其电阻率不仅比金属磁性材料大得多,而且还有较好的介电性能和良好的化学稳定性。因此,从 20 世纪 40 年代开始进行系统研究和生产以来,铁氧体磁性材料得到了极其迅速的发展,并且有着广泛的用途。根据磁性的强弱,磁性材料又可分为强磁性、弱磁性与抗磁性^[5~7]三种。

1.2.1 强磁性

强磁性的特征是在外加磁场作用下表现出很强的磁化作用。按照原子磁矩结构,强磁性又可分为铁磁性与亚铁磁性两种类型。

1. 铁磁性

在很小的磁场作用下,磁性物体就能被磁化饱和,不但磁化率 $\chi > 0$,而且数值在 $10 \sim 10^6$ 数量级上,其磁化强度 M 与磁场强度 H 之间是非线性的复杂函数关系。反复磁化时出现磁滞现象,物质内部的原子磁矩是按区域自发平行取向的。上述类型的磁性称为铁磁性。铁磁性物质主要为 Fe、Co、Ni、Gd 等元素及其合金以及金属间化合物等。

2. 亚铁磁性

亚铁磁性物质的特征是大小不同的原子磁矩反平行排列,二者不能完全抵





消,从而形成原子磁矩之差,相对于外加磁场显示出一定程度的磁化作用。这种磁性在信息科学领域中应用十分广泛。铁氧体材料为典型亚铁磁性的物质。

1.2.2 弱磁性

相对于磁铁而言,表现出弱吸引特征的磁性体具有弱磁性。弱磁性包括顺磁性与反铁磁性。弱磁性体相对于外加磁场的变化,其磁化强度呈直线变化,当外部磁场取消时,原子磁矩的总和为0。

1. 顺磁性

当受到外磁场作用时,许多物体感生出与磁化磁场同方向的磁化强度,其磁化率 $\chi > 0$,但数值很小,仅显示微弱磁性,这种磁性称为顺磁性。顺磁性物质的相对磁导率一般在 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ 数量级上,顺磁性物质的原子磁矩因晶格的热振动而随机取向,因此,无外磁场下,原子磁矩的总和为0。典型顺磁性物体有稀土金属和铁族元素的盐类。多数顺磁性物体的磁化率 χ 与温度 T 密切相关,服从居里定律,即

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1-1)$$

式中, C 为居里常数; T 为绝对温度(K)。然而,更多的顺磁性物体 χ 与温度关系遵守居里-外斯定律,即

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1-2)$$

式中, T_C 为居里温度。

2. 反铁磁性

反铁磁性物质的基本特征是大小相同的原子磁矩反平行排列,二者完全抵消。在无磁场状态下,原子磁矩的总和为0。施加外部磁场时,呈现微弱的磁性。反铁磁性物体有过渡族元素及化合物,如 CrO 、 MnO 、 CoO 。

在实际应用中,反铁磁性元素及其合金非常重要,其自身不具有自发磁化,但每个原子都具有磁矩,通过与铁磁性元素及合金相结合,可以充分发挥其功能。在某一温度(Neel 温度, T_N)之上,反铁磁性变为顺磁性。





1.2.3 抗磁性

某些物体受到外磁场 H 作用后,感生出与 H 方向相反的磁化强度,其磁化率 $\chi < 0$,这种磁性称为抗磁性。抗磁性是由轨道电子的拉摩回旋运动产生的,是不具有磁性原子物质的磁现象。若对这种物质施加磁场,围绕原子核作回旋运动的电子会产生感应电流,此感应电流产生与外加磁场方向相反的磁场,这就是抗磁性的起源。抗磁性磁化率 χ 的性质与磁场、温度均无关,具有抗磁性磁体的磁化曲线为一直线。典型抗磁体有:惰性气体、许多有机物、某些金属(Bi、Zn、Ag 等)、非金属(Si、P、S 等)。

1.3 纳米磁性材料

1.3.1 纳米材料概述

纳米结构和纳米材料(Nano-structures and Nano-materials),是指在三维空间至少有一维处于纳米尺度范围内(1~100 nm)的材料。因此,根据其维度可将纳米材料分为三类:

① 零维纳米材料,指在空间中三维均在纳米尺度的材料,如纳米颗粒、团簇和量子点。

② 一维纳米材料或准一维纳米材料,指在空间有二维处于纳米尺度的材料,如纳米丝(线)、纳米棒、纳米带、纳米管和同轴纳米电缆等。

③ 二维纳米材料,指在三维空间中有一维是纳米尺度的材料,如纳米薄膜。

纳米材料按其功能可分为三类:

① 催化和增强性纳米材料。这类材料主要利用纳米微粒具有的较高比表面积来加速化学反应。通过添加纳米材料如颗粒或纳米线可以弥补材料缺陷,修复微裂纹,从而使材料具有优异的力学性能,如陶瓷的增韧等。



② 纳米信息功能材料。这类纳米材料主要利用纳米尺度材料的特殊功能,如量子隧道效应、量子限域效应及表面效应等,通过分子自组装技术和多种人工纳米加工技术制备出具有优良的光、电、磁及其他物性的微小型集成器件,如纳米单电子管、纳米激光发射器、纳米磁存储器、纳米光存储器、纳米隧道场效应管等,这类纳米材料主要用于以信息工业、计算机和光纤通信为支柱的高新技术产业以及现代国防工业等。

③ 纳米环保材料。这类纳米材料主要利用的是纳米尺度材料对环境的敏感性,如气敏、辐射敏、湿敏、生物敏等。以其制备的各种纳米传感器,可用于监测环境污染状况,起到保护自然环境及生态平衡的作用。也可以制成纳米光催化剂分解水、固定氮和降解有机污染物等。

按纳米材料的化学成分来分类,可将纳米材料分为三类:

- ① 无机纳米材料。
- ② 有机纳米材料。
- ③ 无机-有机复合材料。

随着纳米科学技术的发展,科学家和工程师们不但可以控制和排列每个原子,而且能制造出有特殊性能的人造细胞、人造分子等。随着纳米材料研究的不断深入,各种加工技术也应运而生。目前,我们可将纳米材料的加工技术大致分为六类:

- ① 分子自组装技术。它主要用于制造纳米线和纳米线阵列体系。
- ② 介孔组装技术。它主要用于制造各种量子点体系。
- ③ 模板合成技术。它主要用于合成纳米线和纳米线阵列。
- ④ 分子束外延技术。它主要用于加工多层复合膜。
- ⑤ 离子束溅射技术。它主要用于加工常见功能薄膜。
- ⑥ STM 技术。它主要用于原子操纵和形貌观测等。

1.3.2 纳米磁性材料的特殊性质^[2, 8~12]

纳米磁性材料是纳米材料的一个重要门类。纳米磁性微粒一般是指尺寸在 1~100 nm 之间的磁性粒子。由于颗粒尺寸很小,表面原子所占的比例很大,因而它具有一系列传统材料所没有的、新颖的物理和化学特性,如量子尺寸





效应、小尺寸效应、表面效应和宏观隧道效应等。除了在物理、化学方面具有纳米材料的介观(即介于宏观物体与微观分子、原子之间)特性外,还具有特殊的磁性能——介观磁性,主要包括以下几种:

1. 量子尺寸效应

从固体能带理论可知,块状金属其传导电子的能谱为准连续的能带。然而,当粒子尺寸下降到某一阈值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散,纳米半导体微粒的最高被占分子轨道和最低未占分子轨道的能隙变宽,吸收边蓝移。当能级间距大于热能、磁能、净磁能、净电能、光子能或超导态的凝聚能时,就会导致纳米颗粒的磁、光、电以及超导电性与宏观特性有着显著的不同,这种异于宏观的效应称为量子尺寸效应。例如,金属纳米材料的电阻随尺寸的下降而增加,而绝缘体的氧化物达到纳米量级时,电阻反而下降;对于磁性材料,10~25 nm 的磁金属颗粒的矫顽力比相同的宏观材料大 1 000 倍,而当颗粒尺寸小于 100 nm 时,表现为超顺磁性。这就是磁性量子尺寸效应。

2. 小尺寸效应

小尺寸效应是指当超微粒子的尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件被破坏,声、光、电、磁、热、力等特性均会呈现新的现象,如光吸收显著并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向无序态、超导相向正常相的转变;声子谱发生改变。图 1-1 所示为磁性材料的晶粒尺寸与矫顽力关系图。

由图 1-1 可知,随着纳米磁性材料晶粒尺寸的减小,矫顽力 H_c 在其临界磁单轴晶粒尺寸 d_c 范围内有一个突变,即晶粒尺寸小于 d_c 时,矫顽力 H_c 随晶粒尺寸的减小而减小;而一旦晶粒尺寸大于 d_c 时,矫顽力 H_c 随晶粒尺寸的减小而增大。近年来许多实验和理论证明^[13, 14]:当铁磁性材料的晶粒尺寸小于临界磁交换长度时,其矫顽力 H_c 与晶粒尺寸大小存在如下关系:

$$H_c \sim D^N \quad (1-3)$$

式中, N 为与材料性能有关的指数。

纳米微粒的这些微小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如,纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-Co 合金、 Fe_3O_4 等),当其颗粒尺寸为单磁畴临界尺度时,具有很高的矫顽力,可制成磁性钥匙、磁性车票等。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,可以改变颗粒尺寸,控制吸收边位移,制造出具有一定频宽的





微波吸收纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐形飞机设计等。

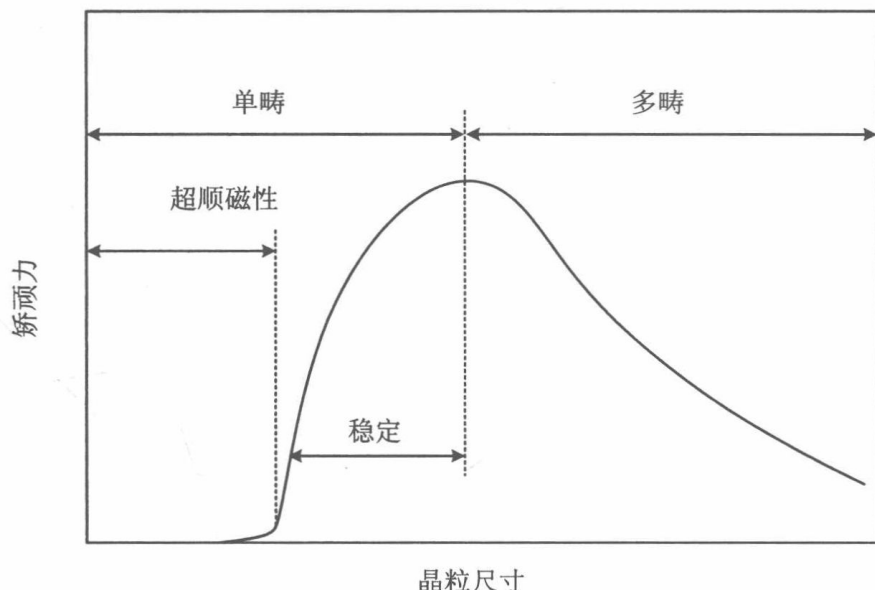


图 1-1 晶粒尺寸与矫顽力关系图

3. 表面与界面效应

由于纳米微粒的尺寸小、表面积大,因此,位于表面的原子占有相当大的比例。随着粒径减小,表面积急剧变大,引起表面原子数迅速增加。这样大的比表面,使处于表面的原子数越来越多,大大增加了纳米粒子的活性。庞大的比表面导致键态严重失配,使表面上出现非整比的化学键,产生许多活性中心,从而使催化活性增加。例如,纳米金属单质及合金(Fe、Ni、FeNi 等)可以在空气中燃烧,无机材料纳米离子暴露于大气中会吸附气体,并与气体进行反应。表面活性高的原因在于缺少近邻配位的表面原子,很容易与其他原子结合。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面输运和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构相和电子能谱的变化。

4. 宏观量子隧道效应

由于量子力学的作用,一些宏观物体特别是纳米磁粉或膜层中的微观粒子以隧道方式穿过能垒,从而导致磁化强度、磁通量等磁性的变化,这就是磁性的宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有重要意义。它限定了磁带磁盘进行信息存储的空间极限。量子尺寸效应、隧道效应将是未来微电子器件的基础,或者说它限定了现有微电子器件进一步微小化的极限。





5. 库仑堵塞与量子隧穿效应

库仑堵塞效应是 20 世纪 80 年代介观领域所发现的极其重要的物理现象之一。当体系的尺度达到纳米级(一般金属粒子为几纳米,半导体粒子为几十纳米)时,体系是电荷“量子化”的,即充电和放电过程是小连续的,充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/(2C)$, e 为一个电子的电荷, C 为小体系的电容,体系越小, C 越小,能量 E_c 越大。我们把这个能量称为库仑堵塞能。换句话说,库仑堵塞能是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能,这就导致了在一个小体系的充放电过程中电子不能集体传输,而是一个一个单电子传输的。通常把小体系的这种单电子输运行为称为库仑堵塞。如果将两个量子点通过一个“结”连接起来,一个量子点上的单电子穿过能垒到另一个量子点上的行为称做量子隧穿。利用库仑堵塞与量子隧穿效应可以设计下一代的纳米器件,如单电子晶体管 and 量子开关等。

6. 介电限域效应

介电限域是异质介质中由于分散其中的纳米颗粒的界面引起的体系介电增强的现象,这种介电增强通常称为介电限域,主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介质的折射率同微粒的折射率相差很大时,产生了折射率边界,这就导致微粒表面和内部的场强比入射场强明显增加,这种局域场的增强称为介电限域。一般来说,过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等有着重要的影响。

1.3.3 纳米磁性材料的应用

1. 纳米磁记录材料^[15,16]

随着信息技术的发展,需要记录的信息量也不断增加,要求记录材料高性能化,特别是记录高密度化。磁性纳米微粒由于尺寸小,具有单磁畴结构、矫顽力很高的特性,用它制作磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量。

用作磁记录单位的磁性粒子的大小必须满足以下要求:

- ① 颗粒的长度应远小于记录波长。
- ② 粒子的宽度(如可能,长度也包括在内)应远小于记录深度。

